PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-248721

(43)Date of publication of application: 03.09.2002

(51)Int.CI.

B32B 27/34 B32B 27/00 B32B 27/32 B65D 65/40 CO8K 5/13 CO8L 77/00

(21)Application number: 2001-050972

(71)Applicant:

MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP

(22)Date of filing:

26.02.2001

(72)Inventor:

MATSUI HIROMICHI

MORIMOTO SEIJI NAKADA MICHIO

(54) LAMINATED FILM AND PACKAGING BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated film of which the strength is hard to reduce even when an air-containing retort treatment is applied, which is excellent in heat-sealing property, of which the sealing strength is high, and which is suitable as a packaging material for food or the like being air-containing retort treatment is applied, and a packaging body comprising the laminated film.

SOLUTION: For this laminated film, a polyamide resin (X) layer, an adhesive resin (Y) layer, and a thermoplastic resin (Z) layer are respectively laminated in this order. In such a laminated film, for the (X) layer, the relative viscosity is 3.0 to 6.0, a difference (C) between a terminal amino group amount (B) and a terminal carboxyl group amount (A) is 10 or lower, and the water extracting amount is 2 wt.% or lower. The (Z) layer is one of which the melting point is 100 to 170° C. Then, the ratio in the thickness of the laminated film is 90 to 10% for the (X) layer, 1 to 50% for the (Y) layer, and 10 to 90% for the (Z) layer. Also, this packaging body comprises the laminated film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-248721

(P2002-248721A) (43)公開日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FΙ				テーマコート。	(参考)
B32B 27/34		B32B 27/34	ļ			3E086	
27/00		27/00)		Н	4F100	
27/32		27/32	2		D	4J002	
B65D 65/40		B65D 65/40)		D		
CO8K 5/13		C08K 5/13	}				
	審査請求	未請求 請求	項の数8	OL	(全11	頁) 最終頁	に続く
(21)出願番号	特願2001-50972(P2001-50972)	(71)出願人	59413757	'9			
			三菱エン	ジニア	リングフ	プラスチックン	ス株式
(22)出願日	平成13年2月26日(2001.2.26)	会社					
			東京都中	央区京	橋一丁目	11番1号	
		(72)発明者	松井 宏	道			
			神奈川県	平塚市	東八幡 5	5丁目6番2号	号 三
			菱エンジ	ニアリ	ングプラ	ラスチックスホ	朱式会
			社技術セ	ンター	内		
		(74)代理人	10008432	0			
			弁理士	佐々木	重光		
	·						
	·					最終頁	に続く

(54) 【発明の名称】積層フィルムおよび包装体

(57)【要約】

【課題】 含気レトルト処理しても強度低下し難く、ヒートシール性に優れ、シール強度の高く、含気レトルト処理される食品などの包装材として好適な積層フィルム、およびこの積層フィルムよりなる積層体を提供すること。

【解決手段】 第1発明は、ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可組成樹脂(2)層が、それぞれこの順に積層されてなる積層フィルムにおいて、(X)層は、相対粘度3.0~6.0、末端アミノ基量(B)と末端カルボキシル基量(A)との差(C)が10以下、水抽出量が2重量%以下であり、(2)層は融点が100~170℃のものであり、積層フィルムの厚さに比率が、(X)層90~10%、(Y)層1~50%、(2)層10~90%であることを要旨とし、第2発明は、この積層フィルムからなる包装体を要旨とする。

【効果】 上記課題が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層を、それぞれこの順に積層してなる積層フィルムにおいて、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3. $0\sim6$.0の範囲であり、末端カルボキシル基の数を(A)(μ e q / 樹脂 1 g)とし、末端アミノ基の数を(B)(μ e q / 樹脂 1 g)とするとき、末端基量の差(C) {(B) -(A)} が 1 0以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂(Z)は融点が100 $C\sim170$ Cの範囲の熱可塑性樹脂から構成されてなり、上記積層フィルムの厚さの比率が、

1

(X) 層90~10%、(Y) 層1~50%、(Z) 層 10~90%であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 ポリアミド樹脂 (X) 層が、ポリアミド樹脂 (X) 100重量部に対して酸化防止剤が0.00 $1\sim1$ 重量部配合されたものである、請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤である、請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項4】 酸化防止剤が、(N, N'ーヘキサメチレンピス(3、5-ジ-t-プチル-4-ヒドロキシーヒドロシンナマミド))および/またはペンタエリスリチルーテトラキスー $\{3-(3,5-ジ-t-プチル-4-$ ヒドロキシフェニル)プロピオネート $\}$ である、請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項5】 ポリアミド樹脂が、ポリアミド6および /またはポリアミド6/66共重合体である、請求項1 ないし請求項4のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項6】 熱可塑性樹脂(Z)層が、ポリプロピレ 30 ン、ポリエチレン、ポリプロピレン共重合体のいずれかまたはこれらの混合物からなる、請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項7】 積層フィルムが、これを130℃で30分の含気レトルト処理した後の強度保持率が60%以上である、請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【請求項8】 ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層をこの順に積層してなる積層フィルムよりなる包装体において、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0~6.0の範囲であり、末端カルボキシル基の数を(A)(μ eq/樹脂1g)とし、末端アミノ基の数を(B)(μ eq/樹脂1g)とするとき、末端基量の差(C){(B)-(A)}が10以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂(Z)は融点が100℃~170℃の範囲の熱可塑性樹脂から構成され、かつ、熱可塑性樹脂(Z)層を最内層とされてなることを特徴とする、積層フィルム製の包装体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、積層フィルムおよび包装体に関する。さらに詳しくは、ポリアミド樹脂を主な構成層とした積層フィルムからなるレトルト用包装体製造用に適した積層フィルム、およびこの積層フィルムよりなる包装体に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、強度、柔軟性、透明性、耐熱性、耐薬品性、ガスバリアー性などに優れているので、成形品やフィルムが、食品包装材、医療用包装材などの包装用途や容器用途に広く利用されている。食品用途に使用される包装材には、例えばレトルトパウチのように、食品を収納し包装した後に、ボツリヌス菌などを殺菌する目的で、110~145℃の温度範囲の水蒸気と空気とを混在させた条件下で殺菌処理する(以下、この殺菌処理を「含気レトルト処理」といい、この際使用される容器を「レトルト容器」という)場合がある。従来知られているポリアミド樹脂からなるフィルムでは、上記含気レトルト処理をした後に包装材の強度や1000では、出までは、ピンホールが生じて内容物が漏洩するなどの問題があった。

【0003】これらのポリアミド樹脂からなるフィルムの含気レトルト処理後の品質を改善することを目的として、種々の試みがなされている。例えば、特許第3008445号公報には、ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基を脂肪族モノアミンで変性する手法が開示されているが、含気レトルト処理後の包装材の強度低下防止効果は不十分であった。また、特開平7-138472号公報、特開平7-268209号公報、特許第2917401号公報などには、含気レトルト処理後の包装材の強度低下防止のため、ポリアミド樹脂に酸化防止剤を配合する手法が開示されているが、含気レトルト処理後の包装材の強度低下防止効果はまだ十分とは言い得なかった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑み、レトルト容器製造用に適した積層フィルム、およびこの積層フィルムよりなる包装体を提供すべく鋭意検討の結果、完成するに至ったものである。本発明の目的は、(1)含気レトルト処理しても強度が劣化し難く、ヒートシール性に優れ、シール強度の高い、含気レトルト処理される食品などの包装材として好適な積層フィルム、および(2)この積層フィルムよりなる包装体を提供することである。

[0005]

50

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、第1発明では、ポリアミド樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層を、それぞれこの順に積層してなる積層フィルムにおいて、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0~6.0の範囲であり、末端

アミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア ミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミ ン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミ ン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-(または 2, 4, 4) -トリメチルヘキサメチレンジアミン、シ

クロヘキサンジアミン、ピスー(4.4'ーアミノシク ロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミンなどが挙 げられる。

【0010】ポリアミド樹脂(A)として好ましいの は、ポリーεーカプロラクタム(ポリアミド6)、εー カプロラクタムとアジピン酸とヘキサメチレンジアミン の共重合体(ポリアミド6/66共重合体)、およびこ れらの混合物などである。

【0011】特許第3008445号公報には、含気レ トルト処理後の強度低下を小なくするには、末端カルボ キシル基量を減らすことが有効であり、末端アミノ基量 と末端カルボキシル基量の両方が少ない場合も有効であ ると記載されている。しかし本発明者らの実験によれ ば、末端アミノ基量と末端カルボキシル基量の両方が少 ない場合は、含気レトルト処理後のフィルムの強度低下 が大きいことが分かり、末端アミノ基量が末端カルボキ シル基量より所定量より多い場合にのみ、レトルト後の 強度低下が小さくなり、末端基量の差が大きいほど良好 となることが分かった。

【0012】本発明者らの実験によれば、本発明の目的 を効果的に達成するには、末端カルボキシル基の数を

- (A) (μeq/樹脂1g) とし、末端アミノ基の数を
- (B) (µeq/樹脂1g)とするとき、末端基量の差
- (C) {(C) = (B) (A)} が10以上とする必 要があることが分かった。末端基量の差(C)が10未 満では、含気レトルト処理後のフィルム強度低下が大き くなり好ましくない。末端基量の差(C)は、15以上 がより好ましく、20以上が最も好ましい。

【0013】末端基量の差をこのように大きくするため には、ポリアミド樹脂を製造する際ジアミン類によって 変性する場合は、比較的少量のジアミン類で末端カルボ キシル基量を減らすと同時に、末端アミノ基量を増やす ことができる。ポリアミド樹脂をモノアミン類によって 変性する場合は、末端カルボキシル基量を減らすことは できるが、末端アミノ基量は増えないので、モノアミン 類の添加量を多くする必要があり、その結果重縮合反応 速度が低下するので好ましくない。末端基量の差を本発 明におけるように大きくするためには、ジアミンを使用 して変性することが工業的に好ましい。

【0014】ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差を、 本発明で規定するになるようにするには、3員環以上の ラクタム類やωーアミノ酸類を原料とする場合は、ジア ミン類の共存下で重縮合反応をおこない、二塩基酸とジ アミン類を原料とする場合は、ジアミン類を過剰量にし ンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジ 50 て重縮合反応を行なえばよい。変性用のジアミン類とし

カルポキシル基の数を (A) (μe q/樹脂1g)と し、末端アミノ基の数を (B) (μ e q / 樹脂 1 g) と するとき、末端基量の差 (C) {(B)-(A)} が1 0以上であり、かつ、水抽出量が2重量%以下であるポ リアミド樹脂から構成されてなり、熱可塑性樹脂 (Z) は融点が100℃~170℃の範囲の熱可塑性樹脂から 構成されてなり、上記積層フィルムの厚さの比率が、

(X) 層90~10%、(Y) 層1~50%、(Z) 層 10~90%であることを特徴とする積層フィルムを提 供する。

【0006】また、第2発明では、ポリアミド樹脂 (X)層、接着性樹脂(Y)層、熱可塑性樹脂(Z)層 をこの順に積層してなる積層フィルムよりなる包装体に おいて、ポリアミド樹脂(X)は、相対粘度3.0~ 6. 0の範囲であり、末端カルボキシル基の数を(A) (μeq/樹脂1g)とし、末端アミノ基の数を(B) (μeq/樹脂1g)とするとき、末端基量の差(C) {(B) - (A)} が10以上であり、かつ、水抽出量 が2重量%以下であるポリアミド樹脂から構成されてな り、熱可塑性樹脂 (Z) は融点が100℃~170℃の 20 範囲の熱可塑性樹脂から構成され、かつ、熱可塑性樹脂 (Z) 層を最内層とされてなることを特徴とする、積層 フィルム製の包装体を提供する。

[0007]

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明す る。本発明におけるポリアミド樹脂(X)は、積層フィ ルムのガスパリアー性を向上させるように機能する。ポ リアミド樹脂(X)は、3員環以上のラクタム類、重合 可能なωーアミノ酸類、または、二塩基酸類とジアミン 類などの重縮合または共重合反応によって得られる。3 員環以上のラクタム類としては、具体的には、ε-カプ ロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラ ウリルラクタム、αーピロリドン、αーピペリドンなど が挙げられる。ωーアミノ酸類としては、具体的には、 6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-ア ミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸などが挙げら れる。

【0008】二塩基酸類としては、具体的には、マロン 酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、 スペリン酸、アゼライン酸、セパシン酸、ウンデカンジ 40 オン酸、ドデカジオン酸、トリデカジオン酸、テトラデ カジオン酸、ヘキサデカジオン酸、ヘキサデセンジオン 酸、オクタデカジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイ コサンジオン酸、エンコセンジオン酸、ドコサンジオン 酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸などの脂肪族ジ カルボン酸類や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル 酸、キシリレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸 類が挙げられる。

【0009】ジアミン類としては、具体的には、エチレ

ては、上記のいずれの場合も、上記のポリアミド樹脂製造用の原料におけるのと同様のジアミン類を用いることができ、中でもヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0015】ポリアミド樹脂(X)は、反応終期に減圧条件を採用する従来から知られている方法によって製造することができる。そして変性用のジアミンは、減圧下の重縮合反応を開始するまでの任意の段階で添加することができる。重縮合反応終期の圧力は、通常70KPa以下、好ましくは、50KPa以下である。また減圧反応の時間は、通常1~4時間程度である。

【0016】ポリアミド樹脂(X)の末端基量の測定は、例えば「高分子分析ハンドブック」(日本分析化学会編)に記載されているような、従来から知られている方法によって行うことができる。すなわち、末端アミノ基は、ポリアミド樹脂をフェノールに溶解して0.01 N塩酸で滴定することにより測定可能であり、末端カルボキシル基は、ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解して0.01 N苛性ソーダで滴定することにより測定可能である。積層フィルム中のポリアミド樹脂層の末端基量を測定する場合には、適当な溶媒を用いてポリア 20ミド樹脂層のみを溶出し、溶出した試料につき上記の方法で定量すればよい。

3.0~5.5であることがより好ましい。積層フィル 30 に測定することができる。 ム中のポリアミド樹脂層の相対粘度を測定するには、適 【0023】平均粒径10 当な溶媒を用いてポリアミド樹脂層のみを溶出し、溶出 は、ポリアミド樹脂100 した試料につき上記の方法で定量すればよい。 1.0 重量部が好ました。

【0018】本発明の目的を効果的に達成するには、ポリアミド樹脂(X)の水抽出量は、2%以下であることが必要である。水抽出量が2%を超えると、フィルム製造時に発生するガスの量が多くなり、またダイラインやフィッシュアイが出やすくなり、フィルム製造上好ましくない。水抽出量は、1.5%以下がより好ましい。水抽出量の測定は、試料10gを脱塩水250m1中で6時間煮沸還流抽出し、その抽出液を冷却後に4倍に脱塩水にて希釈後、TOC計(島津製作所製、TOC-500型)によって、希釈液中の炭素濃度C(重量%)を測定する。この炭素濃度Cより次式、すなわち、水抽出量= $C\times4\times(113/72)\times250/10$ 、によって算出することができる。

【0019】ポリアミド樹脂(X)には、酸化防止剤を配合することによって、含気レトルト処理後のフィルムの強度低下を小幅にすることができる。酸化防止剤には、銅塩、アミン系、ヒンダードフェノール系、リン

系、硫黄系の酸化防止剤を使用できるが、食品用途に使 用することを勘案すると、ヒンダードフェノール系酸化 防止剤が好ましい。

【0020】ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、N, N' - ヘキサメチレンピス (3, 5-ジ-t-ブチルー4ーヒドロキシーヒドロシンナマミド) またはペンタエリスリチルーテトラキスー [3-(3, 5-ジ-t-ブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオネート]、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0021】酸化防止剤の添加量は、ポリアミド樹脂 (X)100重量部に対して0.001~1重量部が好ましい。添加量が0.001重量部より少ないと、含気レトルト処理後のフィルムの強度低下を小幅にするという効果がなく、1重量部より多いとフィルムを製造した後に、フィルム表面へのブリードアウト量が多くなり、印刷適性が低下し、積層フィルムにしたときに剥離し易くなり好ましくない。酸化防止剤の添加量は、0.01~0.5重量部がより好ましく、0.01~0.25重量部が最も好ましい。

【0022】ポリアミド樹脂(X)には、平均粒径10 μ m以下のフィラーを配合することができ、ポリアミド樹脂層が最外層の場合にはフィルムの滑り性を向上することができる。フィラーの平均粒径が10 μ mを超えると、フィラー自体の光散乱効果が大きくなり、フィルムの透明性が低下し好ましくない。延伸フィルムの場合は平均粒径が0.5~5 μ mがより好ましく、未延伸フィルムの場合は平均粒径1~10 μ mがより好ましい。フィラーの平均粒径は、コールターカウンター法やレーザー回折法による測定方法や電子顕微鏡観察により、容易に測定することができる。

【0023】平均粒径10 μ m以下のフィラーの添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。添加量が0.001重量部より少ないと添加効果がなく、1重量部より多いとフィルムの透明性が低下し、いずれも好ましくない。フィラーの添加量は、0.01~0.6重量部がより好ましい。平均粒径10 μ m以下のフィラーの屈折率は、透明性の観点から、ポリアミド樹脂のそれに近似しているのが好ましい。フィラーの屈折率は、好ましくは1.3~1.8であり、より好ましくは1.4~1.7である。

【0024】平均粒径10μm以下のフィラーとしては、無機化合物、有機化合物およびこれらの混合物が挙げられる。無機化合物としては、ゼオライト、タルク、カオリン、ベントナイト、モンモリロナイト、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、酸化亜鉛、ハイドロタルサイトなどの各種天然鉱物や合成物が挙げられる。好ましいのは50カオリン、タルク、ゼオライト、シリカなどであり、中

でもゼオライト、シリカが最も好ましい。有機化合物と しては、各種ポリマーの粒状物、微粉、粉砕品などが挙 げられるが、好ましくは架橋ポリメタクリル酸メチル (架橋 P M M A) が挙げられる。

【0025】平均粒径10μm以下のフィラーは、延伸 フィルムを成形する場合には、シランカップリング剤で フィラーを表面処理することが好ましい。表面処理しな いと延伸成形したときに、ポリアミド樹脂(X)とフィ ラー表面との境界面が剥がれ、境界面にポイドが発生 し、フィルムの透明性が低下することがある。

【0026】シランカップリング剤としては、具体的に は、トリメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシ ラン、*γ* – クロロプロピルトリメトキシシラン、*γ* – ア ミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエ チル) - ア-アミノプロピルトリメトキシシランなどが 挙げられ、ビニルトリエトキシシラン、アーアミノプロ ピルトリエトキシシランなどが挙げられる。シランカッ プリング剤の添加量は、フィラー100重量部に対して 通常1~99重量部、好ましくは5~70重量部、より 好ましくは10~40重量部である。

【0027】ポリアミド樹脂(X)の組成物には、フィ ルム表面の滑り性を向上させる目的で、ビスアミド化合 物類を配合することができる。ビスアミド化合物類とし ては、具体的には、N、N'ーメチレンピスステアリル アミドやN, N'-エチレンビスステアリルアミドなど が挙げられる。ピスアミド化合物類の添加量は、ポリア ミド樹脂100重量部に対して好ましくは0.01~1 重量部であり、特に好ましくは0.01~0.3重量部 である。

【0028】ポリアミド樹脂(X)の組成物には、本発 30 明の目的を損なわない種類および範囲で、滑剤や離型 剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、プロッ キング防止剤、染料、顔料、難燃剤、展着剤などの各種 の樹脂添加剤を配合することができる。

【0029】ポリアミド樹脂(X)に酸化防止剤、平均 粒径10μm以下のフィラーやピスアミド化合物、その 他の添加剤を配合する方法としては、ポリアミド樹脂の 重縮合過程で添加したり、重縮合した後のポリアミド樹 脂にドライブレンドしたり、ポリアミド樹脂とともに溶 融混練したり、高濃度のマスターパッチを作製し、これ 40 を成形時に希釈してポリアミド樹脂に配合するなど、従 来から知られている方法が挙げられる。

【0030】本発明に係る積層フィルムから包装体を調 製するには、包装体の最内層に融点100℃~170℃ の範囲の熱可塑性樹脂(2)製の層を配置する。熱可塑 性樹脂(2)層は、積層フィルムの強度を向上させると 共に、積層フィルムから包装体を調製する際のヒートシ ール性を向上させるように機能する。熱可塑性樹脂

(2)の融点が100℃未満では、含気レトルト処理す る際に溶融してしまうので好ましくなく、170℃を超 50 ~1.5重量%である。

えるとヒートシール強度が不足し、包装体の製造上好ま しくない。なお、融点はDSC法などにより測定するこ とができる。

【0031】融点170℃以下の熱可塑性樹脂(2)の 具体例としては、好ましくはポリプロピレン、ポリエチ レン、ポリプロピレン共重合体などが挙げられる。ポリ プロピレン共重合体としては、プロピレンとエチレンお よび/または1-プテンなどとの共重合体が挙げられ る。これら熱可塑性樹脂(2)は、1種でも2種以上の 10 混合物であってもよい。

【0032】本発明に係る積層フィルムを構成する接着 性樹脂層(Y)は、ポリアミド樹脂(X)層と熱可塑性 樹脂(乙)層との境界面を強固に接着するように機能す る。接着性樹脂層(Y)としては、変性ポリオレフィン 樹脂が好適である。変性ポリオレフィン樹脂は、 α , β 不飽和カルボン酸によって変性されたポリオレフィン 樹脂をいう。具体的には、エチレン、プロピレンを主た る構成成分とするオレフィン類と、α, β-不飽和カル ボン酸またはその誘導体の共重合物(a)、および、エチ レン、プロピレンを主たる構成成分とするオレフィンの 重合物に、 α , β -不飽和カルポン酸またはその誘導体 をグラフトさせたグラフト重合物(b)などが挙げられ

【0033】上記共重合物(a)における α , β -不飽和 カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリ ル酸、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、アクリル酸 ナトリウム、アクリル酸亜鉛、酢酸ビニル、グリシジル メタクリレートなどが挙げられる。共重合物(a)の具体 例としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、 エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアク リル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重 合体等がなどげられる。上記共重合物(a)におけるα, β-不飽和カルボン酸またはその誘導体の割合は、好ま しくは40モル%以下である。

【0034】グラフト重合物(b)の基本となるオレフィ ン類の重合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリプ ロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー プテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、 エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアク リル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重 合体などが挙げられる。

【0035】上記オレフィン類の重合物にグラフトされ る α , β -不飽和カルポン酸またはその誘導体として は、アクリル酸、メタアクリル酸、エタクリル酸、マレ イン酸、フマル酸、これらの酸無水物、これらの酸とテ トラヒドロフルフリルアルコールなどのエステル類が挙 げられる。グラフトされる成分の中で好ましいのは、無 水マレイン酸である。オレフィン類の重合物に対するグ ラフト量は、好ましくは、オレフィン重合物の0.05

【0036】オレフィン類の重合物に α , β -不飽和力 ルポン酸またはその誘導体をグラフトさせるには、常法 に従って両成分を混合し、樹脂温度150~300℃で 溶融させることにより遂行される。グラフト重合に際し T、 α , α $\dot{}$ - $\dot{}$ - $\dot{}$ $\dot{}$ - $\dot{}$ - $\dot{}$ $\dot{}$ - $\dot{}$ - $\dot{}$ $\dot{}$ - $\dot{}$ ソプロピルベンゼンのような有機過酸化物を、オレフィ ン類の重合物に対し0.001~0.05重量%配合す ると、効率よくグラフト重合を遂行することができる。 【0037】上記変性ポリオレフィン樹脂には、未変性 ポリオレフィン樹脂を0~90重量%の範囲において混 10 合することができる。未変性ポリオレフィン樹脂が90 重量%以上になると、接着性が低下して好ましくない。 変性ポリオレフィン樹脂には、本発明の目的を損なわな い範囲で、さらに、顔料、染料、熱安定剤、帯電防止剤 など、従来から使用されている各種の樹脂添加剤を配合 することができる。

【0038】本発明に係る積層フィルムは、例えば、 (1)共押出シート成形、共押出Tダイ成形、共押出空冷 インフレーション成形、共押出水冷インフレーション成 形などのいわゆる共押出法、(2)延伸または未延伸単層 フィルムを製造したのち、ラミネーション法により他の フィルムと積層する方法、(3)積層フィルムを延伸成形 し、積層延伸フィルムを製造する方法、などによって製 造することができる。単層フィルムまたは積層フィルム の延伸方法としては、従来から知られている延伸方法に よることができ、具体的にはチューブラー式またはテン ター式同時2軸延伸法、ロール式縦延伸の後にテンター 式横延伸をする逐次2軸延伸法などが挙げられる。

【0039】本発明に係る積層フィルムの厚さは、3~ 300 μmの範囲で選ばれる。積層フィルムの厚さが厚 30 すぎると透明性が低下し、薄すぎると耐ピンホール性が 低下し易く、いずれも好ましくない。積層フィルムを構 成する各層の厚さの比率は、ポリアミド樹脂(X)層9 0~10%、接着性樹脂(Y)層1~50%、(Z)熱 可塑性樹脂(Z)層10~90%の比率とする。この比 率範囲からはずれると、含気レトルト処理した後のフィ ルムの強度劣化が著しいか、またはヒートシール性が悪 く好ましくない。本発明に係る積層フィルムは、印刷性 の改良や、ラミネート性の改良を目的として、片面また は両面にコロナ放電処理を施すこともできる。

【0040】本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド 樹脂(X)層、接着性樹脂(Y)層および熱可塑性樹脂 (2)層の三層を含むが、さらに他の熱可塑性樹脂製の フィルムやアルミニウム箔を積層することもできる。他 の熱可塑性樹脂製のフィルムとしては、ポリアミド樹脂 (X) 以外のポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹 脂、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニ リデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸 ビニル共重合体、ポリエステル樹脂などが挙げられる。 他の熱可塑性樹脂製のフィルムやアルミニウム箔を積層 50 タム60kg、亜リン酸水素ニナトリウムの5%水溶液

する際の形態は、上記(X)層と(Y)層との間、

(Y) 層と(Z) 層との間などに配置したり、(X) 層 の表面に配置したりすることができる。この際、層と層 との境界面は、(Y)層を介在させるのが好ましい。

【0041】本発明に係る積層フィルムは、積層フィル ムを130℃で30分の含気レトルト処理した後の強度 保持率が、60%以上であるものが好ましい。強度保持 率が60%以上であることは、含気レトルト処理しても 強度低下が生じ難いことを意味し、本発明の目的に達成 することができる。他方、強度保持率が60%未満であ ると、含気レトルト処理すると強度低下が生じ易いこと を意味し、本発明の目的を達成することができない。

【0042】本発明の第2発明に係る包装体は、上記の 第1発明に係る積層フィルムを用いて製造することがで きる。第2発明に係る包装体を製造する方法は、特に限 定されるものではなく、ヒートシール性に優れた(Z) 層または他の熱可塑性樹脂製のフィルム層を最内層とし て対向させて、ヒートシールする方法によることができ る。ヒートシールの形態は、積層フィルムの最内層を折 り重ねるか、または、その2枚を重ね合わせて、さらに その外周の周辺端部を、例えば側面シール型、2方シー ル型、3方シール型、4方シール型、封筒貼りシール 型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付きシ ール型、平底シール型、角底シール型などのヒートシー ル形態などにより、シールする方法が挙げらる。第1発 明に係る積層フィルムを用いて、チュープ容器を製造す ることができる。

【0043】上記ヒートシールの方法は、特に限定され るものではなく、バーシール法、回転ロールシール法、 ベルトシール法、インパルスシール法、高周波シール 法、超音波シール法など、従来から知られている方法に よることができる。上記シール方法で得られた包装体に は、ワンピースタイプ、ツーピースタイプなどの注出口 や、開閉用ジッパーなどを取りつけることもできる。 【0044】本発明の第1発明に係る積層フィルムは、 本発明の第2発明に係る包装体の製造用に使用できる。 第2発明に係る包装体は、物品を収納した後に含気レト ルト処理される各種食品類の収納用容器のほか、物品収 納前に高温で殺菌処理される医療用品の収納用容器など 40 として、好ましく使用される。包装体の形状は、特に制

[0045]

限されるものではない。

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明 するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施 例に限定されるものではない。なお、以下の実施例およ び比較例で使用した原料は、次のとおりである。

【0046】(1) PA1~PA8 (ポリアミド樹脂) 撹拌機、温度計、還流冷却器、ジャケットなどを装備し た容量200リットルのオートクレープに、カプロラク

0. 1リットル、および、表-1に示した種類のアミン およびカルボン酸を、それぞれ表-1に示した量仕込ん だ。これらを窒素置換した後、オートクレープを密封し たまま、16rpmで撹拌しながら、ジャケットに熱媒を とおして加熱し、縮合反応を行なった。内温270℃、 ゲージ圧0. 8MPaが達した時点で大気圧まで放圧し、 ついで、表-1に示す最終圧力になるまで徐々に減圧し た。

【0047】所定の圧力に到達してから更に3時間反応 を行なった。その後、撹拌を止め、窒素を導入して常圧 10 【表1】

に復帰した後、得られたポリアミドをオートクレープか らストランド状にして抜き出し、回転式カッターで切断 してペレット化した。得られたペレットを150リット ルの沸騰純水に投入して未反応モノマーを抽出する操作 を、5回繰返した。抽出操作終了後、120℃、0.1 kPaで水分量が0. 1%以下になるまで乾燥して、8種 類のポリアミド樹脂 (PA1~PA8) を得た。なお、 PA4は、沸騰純水による抽出操作をせずに乾燥した。 [0048]

表-1

項目	Ž	变 性	成	分	最終圧力	
	アミンの	アミンの	カルボン酸	カルポン酸		抽出操作
番号	種類	添加量	の種類	の添加量	(kga)	
PA1	HMDA	63	なし	_	16	あり
PA2	HMDA	43	なし	-	25	あり
PA3	HMDA	30	なし	_	24	あり
PA4	HMDA	63	なし		16	なし
PA5	なし		なし		38	あり
PA6	HMDA	40	St酸	40	8	あり
PA7	なし		酢酸	30	3 7	あり
PA8	ODA	5	St酸	5	29	あり

[注]

- (1) 変性成分添加量の単位は、peg/樹脂1gである。
- (2) HMDAは、ヘキサメチレンジアミンを意味する。
- (3) ODAは、オクタデシルアミンを意味する。
- (4) S t 酸は、ステアリン酸を意味する。

【0049】8種類のポリアミド樹脂(PA1~PA 8) の末端アミノ基量、末端カルボキシル基量、相対粘 度、水抽出量などを、前記した方法で定量した。その結 果を表-2に示した。なを、ポリアミド樹脂PA1の融 点は221℃であった。

[0050]

【表2】

岩-2

** "							
項目 番号	(B)	(A)	(C)	相対粘度	水抽出量(重量%)		
PA1	7 2	7	6 5	3. 2	0. 6		
PA2	58	14	44	3. 6	0.6		
PA3	46	16	30	4. 4	0. 6		
PA4	7 2	7	65	3. 2	4. 0		
PA5	35	3 5	0	3. 7	0. 6		
PA6	17	13	4	3. 6	0. 6		
PA7	23	52	-29	3. 3	0. 6		
PA8	31	30	1	3. 6	0. 6		
[-4c]							

[维]

- (A) は、ポリアミド樹脂の末端カルポキル基量(Jeq/ 樹脂1g)を意味する。
- (B) は、ポリアミド樹脂の末端アミノ基量(peg/樹脂 1g) を意味する。
- (C) は、(B) (A) を意味する。

【0051】(2)AO1:N, N'-ヘキサメチレンビ ス(3、5-ジ-t-プチル-4-ヒドロキシ-ヒドロ シンナマミド)(チバガイギー社製、酸化防止剤、商品 名:イルガノックス1098)。

50 (3) AO2:ペンタエリスリチルーテトラキスー {3-

(3.5-ジ-t-プチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバガイギー社製、酸化防止剤、商品名: イルガノックス1010)。

【0052】(4) F1: 平均粒径1.5μm、屈折率 1.46のシリカ(富士シリシア化学社製、商品名: サイリシア310)。

(5) F 2: 平均粒径 5.5 μm、屈折率 1.5 のゼオライト (水澤化学工業社製、商品名:シルトンAMT 50)。

(6) F 3: 平均粒径 6. 0 μm、屈折率 1. 5 の架橋 P MMA (日本触媒社製、商品名: エポスターMA 1 0 0 6).

【0053】(7) AD1:ポリオレフィン系接着性樹脂 (三菱化学社製、商品名:モディックAP、グレード 名:P513V)。

(8) PO1: 融点170 ℃以下のポリプロピレン共重合体(日本ポリケム社製、グレード名: EG7C)。

【0054】積層フィルムおよび包装体の評価試験は、下記に記載の方法で行なった。

(a) 製膜性: 3 層インフレーション製膜機 (プラコー社製) によって、 (X) 層 (厚さ 140μ m)、 (Y) 層 (厚さ 10μ m) および (Z) 層 (厚さ 30μ m) よりなる 3 層フィルムを、水冷インフレーション法によって厚さが 180μ mの積層フィルムを製造し、この際 3 層フィルムに発生するダイラインの有無、フィッシュアイの有無などを目視観察した。これらが認められないものを〇、認められるものを×と判定し、表示した。

【0055】(b) 破断強度: 試料の積層フィルムについて、温度23℃、湿度65%RHの条件下で、含気レトルト処理しないフィルムは1日、含気レトルト処理後の 30フィルムは4日以上調湿し、オリエンテック社製のテンシロンを用い、JIS K7127に準じて引張破断強度を評価した。強度保持率(%)は、次式、すなわち、

(含気レトルト処理後のフィルムの破断強度) / (含気レトルト処理しないフィルムの破断強度) \times 100、に従って算出した。強度保持率は、60%以上で数値が大きいほど好ましい。これより低いと、含気レトルト処理後に包装袋が破損し易い。

【0056】なお、積層フィルムについての含気レトルト処理方法は、次のとおりとした。積層フィルムを、M 40 D方向280m×TD方向160mの大きさの試験片に切断し、ステンレス製治具に固定して、レトルト食品の含気レトルト処理用オートクレーブ(トミー精工社製、型式:SR-240型)に入れ、まずオートクレープ内の空気を排出しながら100℃まで昇温し、その後排気

弁を閉じ、昇温・昇圧を続け、内温が130 \mathbb{C} に達した時点で空気による加圧を行い、内圧を0.31 Mpaとして30 分保持した。その後内圧を0.34 Mpaに加圧し、オートクレーブに冷却水を入れて内温を70 \mathbb{C} まで冷却した。冷却後のフィルムを上記治具からはずし、水分をふき取った後、温度23 \mathbb{C} 、65 % RH下で調湿し、引張破断強度を測定した。

【0057】(c) ヒートシール性: 積層フィルムをMD 方向400m×TD方向160mmの大きさの試験片に切10 断し、MD方向を内層が内側になるように長辺のほぼ中央で折り曲げて半分の長さとし、両側端部を170℃でインパルスシール法によってヒートシールし、200m×160mmの包装体を製造した。この際、ヒートシールが可能だったものを○、ヒートシールが不可能だったものを×と表示した。

【0058】(d)レトルト処理後落下試験:上記のヒートシール性試験で製造した包装体に着色した水200gを入れ、包装体内を脱気しながら残りの一端をヒートシールして水を封入した包装体を調製した。得られた水を20 封入した包装体を、上記の含気レトルト処理用オートクレープに入れて、上記と同様の手順で130℃の温度で30分間含気レトルト処理をした後、水を封入した包装体を50cmの高さから床面に落下させ、内容物の漏洩の有無を目視観察した。水を封入した包装体から漏洩が認められなかったものを○、漏洩が認められたかまたは破袋したものを×と表示した。

【0059】 [実施例1~実施例6および比較例1~比較例5] 上記PA1~PA8 {ポリアミド樹脂(X)} に、表-2に示した種類および量の酸化防止剤を、フィラーをそれぞれ配合し、AD1 {接着性樹脂(Y)}、PO1 {熱可塑性樹脂(Z)}の3種の樹脂を、3層インフレーション製膜機(プラコー社製)によって、

(X) 層(厚さ140 μ m)、(Y)層(厚さ10 μ m)および(Z)層(厚さ30 μ m)よりなる全体の厚さが180 μ mの3層フィルムを、水冷インフレーション法により製造した。積層フィルムの製造時に、製膜性を評価した。その後、この積層フィルムを二軸延伸機(TMロング社製)によって、80 Γ 00温度で、延伸倍率を3 \times 3倍に同時二軸延伸し、210 Γ 00温度でヒートセットし、厚さが20 μ mのポリアミド樹脂製積層延伸フィルムを製造した。得られた積層延伸フィルムについて、破断強度の測定を行なった。測定結果を、表 Γ 3 に示した。

[0060]

【表3】

表-3

15

項目	ポリアミド樹脂 (X)						破	断強	度
	種類酸化		防止剤 フィラー		製膜性	いか処	山仙処	保持率	
番号		種類	添加量	種類	添加量		理前	理後	(%)
実施例1	PA1	_	_	_	_	0	260	200	77
実施例2	PA2		-	_	_	0	245	175	71
実施例3	PA3	_	-	-	_	0	255	180	71
実施例4	PA3	A O 1	0. 1	-	_	0	285	195	74
実施例5	PA1	A02	0. 05	-	-	0	270	220	81
実施例6	PA1	AO1	0.03	F 1	0. 1	0	200	150	75
比較例1	PA5	-	_	_	_	0	200	35	18
比較例2	PA6	A01	0.03	_	_	0	220	100	4 5
比較例3	PA7	A01	0.03	_	_	0	150	50	3 3
比較例4	PA8	-		-	_	0	210	40	19
比較例5	PA4	-	_	-	_	×	-	_	

【0061】表-1ないし表-3より、次のことが明ら かとなる。

(1) 本発明の実施例の積層フィルムは、ポリアミド樹脂 (X)の末端基量の差(C) {末端アミノ基量(B)-末端カルボキシル基量(A)}、相対粘度、水抽出量な どが、請求項1で規定する範囲にされているので、含気 20 比較例7] 上記PA {ポリアミド樹脂 (X) } に、表-レトルト処理後の強度保持率が60%より高く、含気レ トルト処理しても強度が大幅には低下しない (実施例1 ~実施例6参照)。

(2)ポリアミド樹脂(X)に酸化防止剤を配合した場合 は、これを配合しない場合に比べて、含気レトルト処理 した後の強度低下が小幅である(実施例1と実施例5、 実施例3と実施例5参照)。

(3)これに対して、ポリアミド樹脂(X)の末端基量の 差(C)が10未満の比較例の積層フィルムは、含気レ トルト処理後の強度保持率が60%より低く、含気レト 30 ルト処理によって強度が大幅に低下する(比較例1~比 較例4参照)。

(4) さらに、水抽出量が2重量%以上のPA4を使用し た比較例5のものは、製膜中にガスが多く発生し、フィ ルムにダイラインとフィッシュアイが多く発生し、外観 が劣るので破断強度の測定は行わなかった。

【0062】 [実施例7~実施例13および比較例6~ 3に示した種類および量の酸化防止剤を、フィラーをそ れぞれ配合し、AD1 {接着性樹脂 (Y)}、PO1 {熱可塑性樹脂(Z)}の3種の樹脂を、3層インフレ ーション製膜機(プラコー社製)によって、(X)層 (厚さ 40μ m)、(Y)層(厚さ 3μ m) および (Z) 層(厚さ 7μ m)よりなる全体の厚さが $5 0 \mu$ m の3層フィルムを、水冷インフレーション法により製造 した。得られた積層フィルムについて、破断強度の測定 を行い、測定結果を表-4に示した。

[0063] 【表4】

海-4

項目		ポリア	殺	断強	皮			
	種類	酸化防止剤		7.	ィラー	以外処	いか処	保持率
番号		種類	添加量	種類	添加量	理前	理後	(%)
実施例7	PA1	_	_	_	_	105	90	86
実施例8	PA2	_	-	_		110	100	91
実施例9	PA3	_	_		-	100	85	8 5
実施例10	PA3	A01	0. 1	_	_	105	95	90
実施例11	PA1	A O 2	0.05	_	_	105	95	90
実施例12	PA1	A01	0.03	F 2	0. 2	100	85	8 5
実施例13	PA1	A01	0.03	FЗ	0. 1	100	85	8 5
比較例 8	PA5			_	_	100	40	40
比較例7	PA5	A01	0. 03	_	_	100	50	50

【0064】表-1、表-2および表-4より、次のこ とが明らかとなる。

(1)本発明の実施例の積層フィルムは、ポリアミド樹脂 (X)の末端基量の差(C) {末端アミノ基量(B)-末端カルボキシル基量(A)}、相対粘度、水抽出量な

レトルト処理後の強度保持率が60%より高く、含気レ トルト処理しても強度が大幅には低下しない (実施例7 ~実施例13参照)。

(2)ポリアミド樹脂(X)に酸化防止剤を配合した場合 は、これを配合しない場合に比べて、含気レトルト処理 どが、請求項1で規定する範囲にされているので、含気 50 した後の強度低下が小幅である(実施例9と実施例1

0、実施例7と実施例11参照)。

(3)これに対して、ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差(C)が10未満の比較例の積層フィルムは、含気レトルト処理後の強度保持率が60%より低く、含気レトルト処理によって強度が大幅に低下する(比較例6~比較例7参照)。

【0065】 [実施例14~実施例15および比較例8~比較例9] 上記PA {ポリアミド樹脂(X)} に、表-4に示した種類および量の酸化防止剤を、フィラーをそれぞれ配合し、AD1 {接着性樹脂(Y)}, 熱可塑 10

性樹脂(Z)の3種の樹脂を、3層インフレーション製膜機(プラコー社製)によって、(X)層(厚さ 40μ m)、(Y)層(厚さ 3μ m)および(Z)層(厚さ 7μ m)よりなる3層フィルムを、水冷インフレーション法によって厚さが 50μ mの積層フィルムを製造した。得られた積層フィルムについて、破断強度の測定を行い、測定結果を表-5に示した。

18

[0066]

【表 5】

表-5

項目	ポリアミド樹脂 (X) 熱可塑性			ヒート	レトルト			
	種類	酸化防止剤		フィラー		樹脂 (2)	シール	卜処理後
番号		穣 類	添加量	種類	添加量	の種類	性:	落下試験
実施例14	PA1	_	<u> </u>	_	_	PO1	0	0
実施例15	PA3	A01	0. 1	_ –	_	PO1	0	0
比較例8	PA5	_	-			P01	0	0
比較例9	PA1	-	_	-	-	PA1	×	_

【0067】表-1、表-2および表-5より、次のことが明らかとなる。

(1)本発明の実施例の積層フィルムは、最内層をポリオレフィン系樹脂によって構成したものは、ヒートシール性に優れ、シール強度が強く、レトルト処理した後に包装体の落下試験をしても破損し難い(実施例14~実施例15参照)。

(2)これに対して、最内層をポリオレフィン系樹脂によって構成しても、ポリアミド樹脂(X)の末端基量の差(C)が10未満の比較例8の包装体は、ヒートシール性には優れているが、レトルト処理した後に包装体の落下試験で破損し、シール強度が弱い。また、最内層をポ 30リアミド樹脂とした比較例9ものは、ヒートシール性に劣り、包装体に加工できない。

[0068]

【発明の効果】本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂 (X)の末端基量の差(C) {末端アミノ基量(B) - 末端カルボキシル基量(A)}、相対粘度、水抽出量な

どが、特定の範囲にされているので、含気レトルト処理 20 後の強度保持率が60%より高く、含気レトルト処理し ても強度が大幅には低下しない。従って、レトッルト処 理される各種食品の包装体製造用として、好適である。

- 2. 本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂
- (X)の水抽出量が特定の範囲にされているので、フィルム製造時に発生するガスの量が少なく、またダイラインやフィッシュアイが発生し難く、外観の優れている。
- 3. 本発明に係る積層フィルムは、ポリアミド樹脂
- (X) に酸化防止剤を配合した場合は、含気レトルト処理後の強度保持率が向上し好ましい。
- 4. 本発明に係る積層フィルムは、130℃で30分の 含気レトルト処理した後の強度保持率が60%以上であ るので、包装体に加工してレトルト処理した後に落下し ても破損し難く、レトッルト処理される各種食品の収納 用として好適である。
- 5. 本発明に係る積層フィルムより調製された包装体は、最内層をポリオレフィン系樹脂によって構成しているので、ヒートシール性に優れ、シール強度にも優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

以から つ

FΙ

C08L 77/00

テーマコード(参考)

(72)発明者 森本 精次

CO8L 77/00

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニアリングプラスチックス株式会 社技術センター内 (72)発明者 中田 道生

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニアリングプラスチックス株式会 社技術センター内 F 夕一ム(参考) 3E086 AB01 AD01 BA04 BA15 BB41 BB51 BB85 CA01
4F100 AA20 AC04 AH02A AH02H AH03A AH03H AK01B AK03G AK04B AK07B AK07J AK25 AK46A AK48A AK48J AL01A AL01B AL06A BA02 CA06A CA23 CB00 EH20 GB15 GB23 JA04B JA06A JA20A JA20B JB16B JK01 JK10 JL12 YY00 YY00A YY00B
4J002 CL031 EJ036 FD076 GF00 GG02